

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 décembre 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 00/75234 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 83/04, 83/06

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01530

(22) Date de dépôt international: 2 juin 2000 (02.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité:
99/07195 8 juin 1999 (08.06.1999) FR
99/13988 8 novembre 1999 (08.11.1999) FR

Publiée:

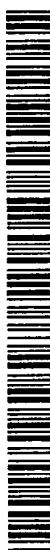
- *Avec rapport de recherche internationale.*
- *Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.*

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): DALLIES, Corinne [FR/FR]; 266, rue Richelieu, F-73490 La Ravoire (FR).

(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).



WO 00/75234 A1

(54) Title: COMPOSITIONS BASED ON ORGANOPOLYSILOXANES AND SILYLATED POLYMER CURED INTO ELASTOMERS AT ROOM TEMPERATURE IN THE PRESENCE OF MOISTURE

(54) Titre: COMPOSITIONS A BASE D'ORGANOPOLYSILOXANES ET DE POLYMERÉ SILEYLE DURCISSANT EN ELASTOMERES DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRÉSENCE D'HUMIDITÉ

(57) Abstract: The invention concerns single-constituent compositions based on polyorganosiloxane(s), silylated polymer(s), mineral fillers and a curing catalyst crosslinked into elastomer and adhesive in the presence of moisture.

(57) Abrégé: La présente invention concerne des compositions monocomposantes à base de polyorganosiloxane(s), de polymère(s) silyle(s), de charges minérales et d'un catalyseur de durcissement réticulant en élastomère et adhérant en présence d'humidité.

**COMPOSITIONS A BASE D'ORGANOPOLYSILOXANES ET DE POLYMERES
SILYLE DURCISSANT EN ELASTOMERES DES LA TEMPERATURE
AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE.**

5 La présente invention concerne de nouvelles compositions monocomposantes à base d'organopolysiloxane(s) et de polymère(s) silyle(s) réticulant en élastomères et adhérents, en opérant dès la température ambiante (c'est-à-dire dans un intervalle de températures allant de 5°C à 35°C) et en présence d'humidité.

10 Les élastomères silicones, appelés communément mastics, sont utilisés dans de nombreuses applications telles que l'étanchéité et l'assemblage. Parmi l'ensemble des propriétés demandées dans ces applications, l'adhérence sur des supports très variés (métalliques, plastiques, bois) est une propriété très importante.

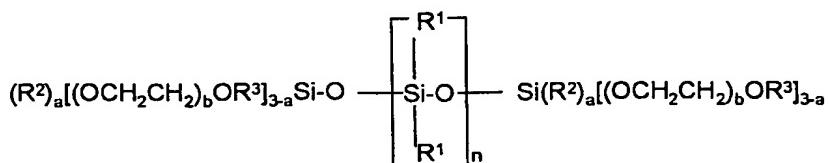
15 Pour atteindre un niveau acceptable en ce qui concerne les performances adhésives, des promoteurs d'adhérence, généralement des silanes porteurs de groupements fonctionnels, sont introduits dans les formulations de mastics.

20 La présente invention a pour but de proposer de nouvelles compositions monocomposantes dont les propriétés d'adhérence ont été optimisées pour permettre leur utilisation sur des supports très variés. L'adhérence est très bonne sur divers substrats, en particulier les matières plastiques comme par exemple le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Ces compositions polyorganosiloxanes monocomposantes peuvent être préparées selon divers modes opératoires aussi bien en discontinu ("batch") qu'en continu.

Il a donc été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, des compositions monocomposantes à base de polyorganosiloxane(s) et de polyuréthane(s) silyle(s), stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

30 (1i) 100 parties en poids d'au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule :



dans laquelle :

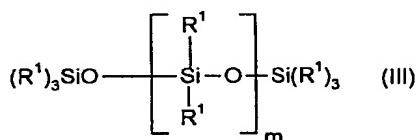
- les substituants R¹, identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclique ou aromatique ;
- 5 - les substituants R², identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclique ou aromatique ;
- les substituants R³, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₈ ;
- 10 - n a une valeur suffisante pour conférer au polyorganopolysiloxane A une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
 - a est zéro ou 1 ;
 - b représente zéro ou 1 ;
- (2i) 2 à 170 parties en poids de charges minérales G ;
- 15 (3i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H choisi parmi :
 - les amines et sels d'acides carboxyliques de métaux dont le Sn, Zn, Fe, Pb, Ba et Zr, en particulièrement les sels d'acides gras carboxyliques (exemples : dilaurate de dibutylétain, dioctoate de dibutylétain, stéarate de fer, octoate d'étain II et octoate de plomb),
 - 20 - les dérivés organiques du titane,
 - et les chélates, en particulier le bis(acéthylacétonate) de dibutylétain ;
- (4i) 1 à 20 parties d'au moins un polymère silyle C, de masse moléculaire de 300 à 100 000, et de préférence 1000 à 50000 :
 - comportant au moins 2 motifs R⁴_a(OR⁵)_{3-a}-Si-C≡ :
 - + reliés au polymère par l'intermédiaire de chaîne hydrocarbonée de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence alkylène,
 - + et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non saturé comportant de 1 à 13 atomes de carbone et pouvant être substitué (exemple : halogéne), ce radical étant aliphatique, cyclique et/ou aromatique,
 - + et R⁵, identiques ou différents, représentent un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non saturé comportant de 1 à 8 atomes de carbone, ce radical étant aliphatique, cyclique et/ou aromatique,

- le polymère étant constitué :

- + d'au moins un motif $-N-(C=O)-O-$,
- + d'au moins un motif $-N-(C=O)-X-$ où X est choisi parmi l'azote, le soufre, l'oxygène et le carbone,
- 5 + et pouvant comporter d'autres motifs choisis parmi les motifs ester, éther, urée, amide, isocyanurate et d'autres fonctions ;

(5i) en option et jusqu'à 8 parties en poids d'au moins un agent promoteur d'adhérence P à base d'un composé additionnel organosilicique choisi parmi les composés portant à la fois (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux amino, isocyanato, époxy, alkényle et isocyanurate.

Outre les composants (1i) à (5i), la composition selon l'invention peut contenir
15 de 0 à 50 parties de diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s, et de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

25

Selon une variante préférée de l'invention, les substituants R^1 et R^2 des polyorganosiloxanes A et des polymères facultatifs F sont choisis dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,

-4-

- les radicaux cyanoalkyles dont par exemple les chaînons alkyles ont de 2 à 5 atomes de carbone.

Plus particulièrement, les substituants R¹ et R² sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle.

5 A titre d'exemples concrets de motifs (R¹)₂SiO₂/2 ou (R¹)₂SiO présents dans les polyorganopolysiloxanes A et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs F facultatifs de formule (III), on peut citer : (CH₃)₂SiO, CH₃(CH₂=CH)SiO, CH₃(C₆H₅)SiO, (C₆H₅)₂SiO, CF₃CH₂CH₂(CH₃)SiO, NC-CH₂CH₂(CH₃)SiO, NC-CH(CH₃)CH₂(CH₂=CH)SiO, et NC-CH₂CH₂CH₂(C₆H₅)SiO.

10 Comme exemple de radicaux R³, on peut citer les radicaux alkyles en C₁ à C₄, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle.

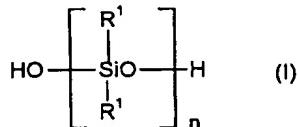
En général, les compositions sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un appareillage fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire 15 le vide, puis remplacer éventuellement l'air chassé par un gaz inert anhydre, par exemple par de l'azote. A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

A titre d'exemple de mode opératoire, la composition peut être préparée dans 20 un réacteur fermé sous agitation en suivant les 3 étapes successives définies ci-dessous :

1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :

(1') au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A' comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :

25



- dans laquelle :

+ les substituants R¹, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganopolysiloxane

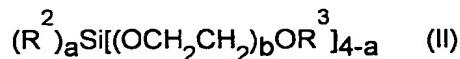
30 A ;

+ n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s, et de préférence, allant de 10.000 à 200.000 mPa.s. ;

-5-

- et en option pouvant comprendre des motifs T de formule $R^1SiO_{3/2}$ et/ou des motifs SiO_2 dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

5 (2') avec au moins un polyalkoxysilane **B** de formule :



10 dans laquelle les substituants R^2 , R^3 , a et b, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane **A** ;

(3') en opérant la réaction de (1') avec (2') en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur **D** de fonctionnalisation ;

(4') le milieu réactionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre :

- 15 - au moins un alcool aliphatique **E** en C_1 à C_3 ; et/ou
 - au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif **F** de formule (III) ;

20 2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape 1, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque :

(5') une charge minérale **G** à base de silice amorphe et éventuellement d'autres charges ;

(6') au moins un polymère silylé **C** de définition identique à celle donnée précédemment ;

25 (7') en option, un promoteur d'adhérence **P** ;

(8') une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement **H** ;

(9') éventuellement au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif **F** répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ; et

30 3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Pour ce mode opératoire, il est recommandé d'utiliser un appareillage permettant :

-6-

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité : dans l'étape 1, les constituants A, B, D, E et F ; puis dans l'étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants C, G, H, P et F, G étant ajouté de préférence en premier ;
- 5 - et d'évacuer dans l'étape 3 les matières volatiles présentes (polymères de bas poids moléculaires, alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation, alcool E éventuellement utilisé).

Chacune des étapes mise en oeuvre dans cette préparation est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 10 à 110°C. De préférence, chacune
10 des étapes est conduite à une température allant de 15 à 90°C.

L'étape 1 est conduite pendant une période de temps suffisante et optimum (par exemple de 10 secondes à 10 minutes) pour réaliser une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du degré maximal de fonctionnalisation accessible dans les conditions opératoires choisies.

15 L'étape 2 est conduite pendant une période de temps suffisante et optimum (par exemple de 10 secondes à 1 heure) pour arriver à des compositions homogènes.

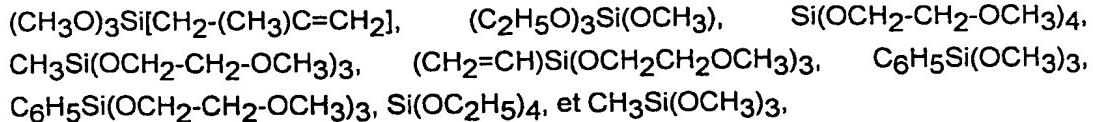
L'étape 3 est conduite généralement sous une pression réduite comprise entre 20.10²Pa et 900.10² Pa, pendant une période de temps suffisante et optimum (par exemple de 10 secondes à 1 heure) pour évacuer toutes les matières volatiles.

20 Pour préparer la composition organopolysiloxane monocomposante selon ce mode opératoire, on utilise sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- de 2 à 15 parties de polyalkoxysilane(s) B , et de préférence 3,5 à 7 parties ;
- 25 - de 0 à 50 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F, et de préférence de 20 à 40 parties ;
- de 2 à 250 parties de charge minérale G , et de préférence 8 à 150 parties ;
- de 0,05 à 5 parties d'un catalyseur de durcissement H , et de préférence 0,05 à 3 parties,
- 30 - de 1 à 20 parties d'au moins un polymère silyle C, et de préférence 5 à 15 parties,

Parmi les polyalkoxysilanes B utilisables, on peut notamment citer les suivants : Si(OCH₃)₄, Si(OCH₂CH₃)₄, Si(OCH₂CH₂CH₃)₄, (CH₃O)₃SiCH₃, (C₂H₅O)₃SiCH₃,
35 (CH₃O)₃Si(CH=CH₂), (C₂H₅O)₃Si(CH=CH₂), (CH₃O)₃Si(CH₂-CH=CH₂),

-7-



5 En ce qui concerne le catalyseur D de fonctionnalisation, on peut faire appel aux composés suivants : l'acétate de potassium (cf. US-A-3.504.051), les oxydes minéraux divers (cf. FR-A-1.495.011), les carbamates (cf. EP-A-0.210.402), la lithine (cf. EP-A-0.367.696), et la soude ou la potasse (cf. EP-A-0.457.693), et de préférence la lithine, de formule $LiOH$ ou $LiOH \cdot H_2O$. De préférence, la lithine est utilisée en 10 solution dans au moins un alcool aliphatique E ayant de 1 à 3 atomes de carbone, tel que par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou un mélange de ces alcools.

Par quantité catalytiquement efficace de catalyseur D, on entend une quantité telle que la vitesse de réaction de fonctionnalisation soit la plus élevée possible, notamment en utilisant les polyalkoxysilanes B suivant : $Si(OC_2H_5)_4$, $CH_3Si(OCH_3)_3$,
15 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$, $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$, $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$.

Dans la plupart des cas, on utilise de 0,001 à 5 moles de catalyseur D pour 1 mole de groupements silanols (Si-OH) apportés par le (ou les) polymère(s) hydroxylé(s) A'.

20 La composition selon l'invention peut être aussi préparée à partir d'autres modes opératoires. A ce sujet, on se reportera au document US 5,674,936 (notamment exemple 3) ou document FR 2,742763.

25 Le polymère silylé C au sein des compositions selon l'invention peut être de nature variée. Selon une première variante préférée, celui-ci comprend ou est constitué principalement de motifs identiques ou similaires choisis parmi les motifs de type polyester, polyether, polyesteramide, polycaprolactone et/ou polyacrylate, et plus particulièrement choisis parmi les motifs de type polyether.

30 Selon une seconde variante préférée, le polymère silylé est un polyuréthane silylé, comprenant au moins deux liaisons uréthane par molécule de polymère.

Selon une troisième variante préférée de l'invention, le motif $R^4_a(OR^5)^{3-a}Si-C\equiv$ est présent à chaque extrémité du polymère silylé.

A titre d'exemples de polyuréthane silylé utilisable dans le cadre de l'invention, on citera par exemple les produits de la société Witton tel que Witton 725 et Witton 35 725-80.

Dans le cas où on utilise un promoteur d'adhérence P, celui-ci peut être choisi plus précisément parmi au moins un composé organosilicique portant à la fois (1) au moins un groupe hydrolysable lié à l'atome de silicium et (2) au moins un groupe organique comprenant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone dont au moins l'un des carbones porte un groupement amine primaire ou secondaire. En général, ce composé organosilicique peut être sélectionné parmi au moins un silane organo-fonctionnel de formule (IV) :



- 10 dans laquelle :
 - R⁹ représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical phényle, un radical vinyle,
 - R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone pouvant contenir au moins un groupe amine primaire,
 - R¹¹ représente un radical hydrocarboné divalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone comprenant éventuellement une fonction éther,
 - R¹² représente un groupe alkyle ou alcoxyalkyle ayant moins de 8 atomes de carbone,
 - et a est égal à 0 ou 1.

A titre d'exemples de composés organosiliciques ceux-ci sont choisis parmi les silanes de formule :

- (CH₃OCH₂CH₂O)₃Si-(CH₂)₂NH₂ ; (CH₃OCH₂CH₂O)₃Si-(CH₂)₃NH₂ ;
- (C₂H₅O)₃Si-(CH₂)₃O(CH₂)₃NH₂ ; (C₂H₅O)₂C₆H₅Si-(CH₂)₃O(CH₂)₃NH₂ ;
- 25 (C₂H₅O)₃Si-CH₂O(CH₂)₂NH₂ ; (C₂H₅O)₃Si-(CH₂)₃O(CH₂)₂NH₂ ;
- (C₂H₅O)₂CH₃Si-(CH₂)₃NH₂ ; (C₂H₅O)₃Si-(CH₂)₃NH₂ ;
- (CH₃O)₃Si-(CH₂)₃NH₂ ; (CH₃O)₃Si-(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂ ;
- et (CH₃)(CH₃O)₂Si-(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂.

- 30 Les charges G se présentent sous la forme de produits minéraux très finement divisés dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 micron. Parmi ces charges figurent les silices de combustion, les silices de précipitation, les oxydes de titane et d'aluminium de combustion, et les noirs de fumée. Dans le cas où on utilise uniquement des charges G siliceuses, les compositions selon l'invention en contiennent de 2 à 40 parties en poids pour 100 parties en poids de polyorganosiloxane A.

Les charges G peuvent également se présenter sous la forme de produits minéraux et/ou organiques plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micron ; parmi ces charges figurent le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutile, 5 les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, la poudre de liège, la sciure de bois, les phtalocyanines, les fibres minérales et organiques, les polymères organiques (polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle).

10 Ces charges peuvent être modifiées en surface, et plus spécialement les charges d'origine minérale, par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclo-polysilazanes (brevets FR 1 126 884, FR 1 136 885, FR 1 236 505, GB 1 024 234).
15 Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

20 L'introduction des charges a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à l'invention. On peut introduire une seule espèce de charges ou des mélanges de plusieurs espèces.

25 En combinaison avec ces charges peuvent être utilisés des pigments minéraux et/ou organiques ainsi que des agents améliorant la résistance thermique (sels et oxydes de terres rares tels que les oxydes et hydroxydes cériques) et/ou la résistance à la flamme des élastomères. Parmi les agents améliorant la résistance à la flamme peuvent être cités les dérivés organiques halogénés, les dérivés organiques du phosphore, les dérivés du platine tels que l'acide chloroplatinique (ses produits de réaction avec des alcanols, des éthers-oxydes), les complexes chlorure platineux-oléfines. Ces pigments et agents représentent ensemble au plus 20 % du poids des 30 charges.

En ce qui concerne le catalyseur de durcissement H, celui-ci est de préférence un sel d'étain.

35 D'autres agents auxiliaires et additifs peuvent être incorporés à la composition selon l'invention ; ceux-ci sont choisis en fonction des applications dans lesquelles sont utilisées lesdites compositions.

-10-

Les compositions conformes à l'invention sont stables au stockage en l'absence d'eau, durcissant dès la température ambiante en présence d'humidité. Le durcissement (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur à l'intérieur de la masse des 5 compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Les compositions peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoient dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC, 10 le PMMA ; les caoutchoucs naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

15 Les compositions conformes à l'invention conduisent, après durcissement, notamment à des températures d'environ 5 à 35°C sous l'action de l'humidité, à des élastomères dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats.

Exemples

20 Les exemples ci-dessous concernent des préparations de compositions selon l'invention et des compositions témoins non conforme à l'invention.

Témoin : composition sans polyuréthane silyle préparée selon un mode discontinu.

25 **Etape 1.**

A température ambiante, on introduit dans un malaxeur muni d'une agitation tripale de type papillon, de 3 litres :

(1) 588 g d'une huile silicone linéaire α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane A de viscosité 135 000 mPa.s à 25°C,
30 (2) 56 g d'une huile α,ω -di(triméthylsiloxy)polydiméthylsiloxane F de viscosité 100 000 mPa.s à 25°C,
(3) et 140 g d'une huile , α,ω -di(triméthylsiloxy)polydiméthylsiloxane F de viscosité 100 mPa.s à 25°C.

Une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est agité, à 250 35 tours/minute, pendant 5 minutes.

-11-

(4) Au bout de cette période, on ajoute 28 g de vinyltriméthoxysilane B ; le contenu du malaxeur est agité ensuite, à 250 tours/minute, pendant 5 minutes.

5 (5) Puis, on introduit dans le malaxeur 3,6 g d'une solution à 4 % en poids de lithine (LiOH, H₂O) dans du méthanol (soit 0,16 g de lithine LiOH, H₂O D et 3,84 g de méthanol E), et on laisse réagir sous agitation à 400 tours/minute durant 4 minutes.

Etape 2 :

10 Au bout de la période précitée, on introduit à la température ambiante (23°C) 56 g de silice de combustion G de type Aerosil 150 commercialisée par la Société DEGUSSA.

Cette silice est introduite progressivement, sous agitation variable, sur une période de temps de 8 minutes ; une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est ensuite agité, à 400 tours/minute, pendant 4 minutes.

15 On ajoute ensuite 672g de carbonate de calcium broyé G de type BLR3 de la société OMYA. à 200 tours/minutes pendant 2 minutes. Puis, on mélange 5 minutes à 350 tours/minute.

20 L'agent thixotropant de marque Breox B225 de la société INSPEC, le silane aminé A2120 de la société WITCO et le catalyseur à l'étain (mélange à base du produit Métatin 712E de la société ACIMA) sont alors introduits en pré-mélange (4.2g, 7.7g et 0.34g).

Etape 3.

25 Au bout de la période précitée, le contenu du malaxeur est encore agité à 150 tours/minute, durant 6 minutes en opérant cette fois sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de 40.10² Pa, puis il est conditionné dans un emballage étanche à l'humidité de l'air et à la vapeur d'eau.

On obtient une composition monocomposante ayant l'aspect d'une pâte homogène, et collante.

On mesure les différentes propriétés, recherchées, mentionnées ci-après :

30 Exemples 1 à 3 : compositions avec polyuréthane silylé préparées selon un mode discontinu.

-12-

Trois compositions avec polyuréthane silylé ont été préparées. Le polyuréthane silylé (produit Witton 725) est introduit au cours de l'étape 2, après introduction progressive de la silice G et agitation du milieu réactionnel.

Les pourcentages des constituants des 4 compositions sont donnés dans la 5 table 1 ci-dessous.

Table 1

Compositions (%)	Témoin	E1	E2	E3
Huile (1)	37.80	36.48	36.88	36.62
Huile (2)	3.60	3.47	3.51	3.49
Huile (3)	9.00	8.69	8.78	8.72
Réticulant (4)	1.80	1.74	1.76	1.74
Catalyseur (5)	0.23	0.22	0.23	0.22
Silice AE 150	3.50	3.47	3.51	4.18
PU silylé	/	3.50	2.50	2.50
CaCO ₃	43.19	41.69	42.15	41.86
Bréox B225	0.27	0.26	0.26	0.26
Silane A2120	0.50	0.48	0.48	0.48
Catalyseur à l'étain	0.02	0.02	0.02	0.02

10 Tests : voir table 2 ci-dessous :

Propriétés d'adhérence sur différents supports :

L'autoadhérence est évaluée en déposant, à partir d'une fraction de chaque composition, deux cordons d'environ 5 mm d'épaisseur sur différents supports.

15 La longueur de chaque support, correspondant à la longueur de chaque cordon déposé, est d'environ 75 mm.

Ensuite, on laisse réticuler les cordons pendant 7 jours à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

Puis, on effectue les tests d'adhérence par pelage avec immersion et sans immersion des supports. Ce test s'effectue de la façon suivante :

- + à l'aide d'une lame de rasoir, dégager l'extrémité d'un des cordons sur environ 10 mm ;
- 5 + le positionner à 120° d'angle par rapport au plan du support ;
- + exercer une traction, à la main, permettant de décoller ou d'arracher le cordon sur environ 50 mm ;
- + renouveler l'opération sur le deuxième cordon ;
- + examiner ensuite les flans d'adhérence sur le support.

10 Pour les tests avec immersion, les supports supportant les cordons sont immergés pendant 4 jours à 23°C dans un bain d'eau distillée à 23°C. Ensuite, on retire les supports du bain et on laisse sécher 24 heures à 23°C, avant d'effectuer le test d'adhérence par pelage.

15 Chaque donnée dans le tableau correspond respectivement aux tests sans immersion/avec immersion.

S'il n'y a aucun film de composition résiduelle à la surface du support, la rupture est dite adhésive. La composition n'adhère pas sur le support : on notera RA dans le tableau des résultats correspondants.

20 S'il reste un film continu de composition à la surface du support, la rupture est dite cohésive. La composition adhère bien sur le support : on notera RC dans le tableau des résultats.

Table 2.

Compositions	Témoin	E1	E2	E3
- PVC Labo (1)	RC / RA	RC / RC	RC / RC	RC / RC
- PVC Rehau (2)	RC / RC	RC / RC	/	/
- PVC Benvic (3)	RC / RC	RC / RC	RC / RC	RC / RC
- PVC Veka (4)	RA / RA	RC / RC	RC / RC	RC / RC
- PMMA clair (5)	RA / RA	RC / RC	RA / RA	RA / RA
- PMMA chargé (6)	RA / RA	RC / RC	RC / RC	RC / RA
- PC (7)	RA / RA	RC / RA	RC / RC	RC / RC
- Alu thermolaqué (8)	RC / RC	RC / RC	/	/
- Béton (9)	RC / RC	RC / RC	/	/
- Bois lazuré (10)	RA / RA	RC / RC	RC / RC	RC / RC

25 (1) PVC non plastifié de la société Interplast.

(2) PVC commercialisé par la société Rehau.

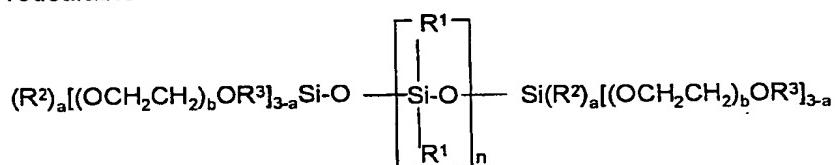
(3) PVC commercialisé par la société Benvic.

- (4) PVC commercialisé par la société Veka.
- (5) PMMA Altuglas incolore référence 100 10000 de la société Atoglas.
- (6) PMMA Altuglas référence 110 20684 de la société Atoglas.
- (7) Polyocarbonate Lexan.
- 5 (8) Aluminium thermolaqué commercialisé par la société CEBTP.
- (9) Béton SNJF commercialisé par CEBTP.
- (10) Bois SIPO recouvert de 2 couches de lasure de marque V33.

REVENDICATIONS

1. Composition monocomposante à base de polyorganosiloxane(s) et de polyuréthane(s) silyle(s), stable au stockage en absence d'humidité et
 5 réticulant en présence d'humidité en élastomère non jaunissant et adhérent, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(1i) 100 parties en poids d'au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule :



10

dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclique ou aromatique ;
- les substituants R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C₁ à C₁₃, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclique ou aromatique ;
- les substituants R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₈ ;
- n a une valeur suffisante pour conférer au polyorganopolysiloxane A une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;

(2i) 2 à 170 parties en poids de charges minérales G ;

- 25 (3i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H choisi parmi :
- + les amines et sels d'acides carboxyliques de métaux dont le Sn, Zn, Fe, Pb, Ba et Zr, en particulièrement les sels d'acides gras carboxyliques (exemples : dilaurate de dibutylétain, dioctoate de dibutylétain, stéarate de fer, octoate d'étain II et octoate de plomb),
 - 30 + les dérivés organiques du titane,
 - + et les chélates, en particulier le bis(acéthylacétonate) de dibutylétain ;

(4i) 1 à 20 parties d'au moins un polymère silyle C, de masse moléculaire de 300 à 100 000, et de préférence 1000 à 50000 :

- comportant au moins 2 motifs $R^4_a(OR^5)_{3-a}Si-C\equiv$:
 - + reliés au polymère par l'intermédiaire de chaîne hydrocarbonée de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence alkylène,
 - + et R^4 , identiques ou différents, représentent un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non saturé comportant de 1 à 13 atomes de carbone et pouvant être substitué (exemple : halogéne), ce radical étant aliphatique, cyclique et/ou aromatique ,
 - + et R^5 , identiques ou différents, représentent un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non saturé comportant de 1 à 8 atomes de carbone, ce radical étant aliphatique, cyclique et/ou aromatique ,
- le polymère étant constitué :
 - + d'au moins un motif $-N-(C=O)-O-$,
 - + d'au moins un motif $-N-(C=O)-X-$ où X est choisi parmi l'azote, le soufre, l'oxygène et le carbone ,
 - + et pouvant comporter d'autres motifs choisis parmi les motifs ester, éther, urée, amide, isocyanurate et d'autres fonctions ;

(5i) en option et jusqu'à 8 parties en poids d'au moins un agent promoteur d'adhérence P à base d'un composé additionnel organosilicique choisi parmi les composés portant à la fois (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux amino, isocyanato, époxy, alkényle et isocyanurate.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère silyle est un polyuréthane silyle.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que au moins 2 motifs $R^4_a(OR^5)_{3-a}Si-C\equiv$ du polymère silyle sont aux extrémités de la chaîne hydrocarbonée.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient un promoteur d'adhérence P.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence est choisi parmi au moins un composé organosilicique portant à la fois (1) au moins un groupe hydrolysable lié à l'atome de silicium et (2) au moins un groupe organique comprenant un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone dont au moins l'un des carbones porte un groupement amine primaire ou secondaire

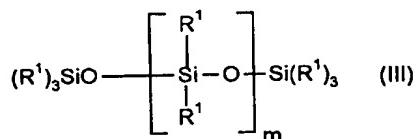
10 6. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que ce composé organosilicique est sélectionné parmi au moins un silane organo-fonctionnel de formule (IV) :



dans laquelle :

- R^9 représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical phényle, un radical vinyle,
- R^{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 8 atomes de carbone pouvant contenir au moins un groupe amine primaire,
- R^{11} représente un radical hydrocarboné divalent ayant de 1 à 6 atomes de carbone comprenant éventuellement une fonction éther,
- R^{12} représente un groupe alkyle ou alcoxyalkyle ayant moins de 8 atomes de carbone,
- et a est égal à 0 ou 1.

25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle peut contenir de 0 à 50 parties de diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



30 dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-dessus pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;

- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s, et de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les substituants R¹ des polymères hydroxylés A, et des polymères F sont pris dans le groupe formé par :
- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
 - 10 - les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone ,
 - les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
 - les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
 - 15 - les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 5 atomes de carbone.
9. Elastomère adhérant sur divers substrats susceptible d'être obtenu par durcissement à des températures allant de 5 à 35°C sous l'action de l'humidité, des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/FR 00/01530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L83/04 C08L83/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 January 1999 (1999-01-29) & JP 10 279804 A (JSR CORP), 20 October 1998 (1998-10-20) abstract	1
A	DE 25 43 966 A (BAYER AG) 7 April 1977 (1977-04-07) claim 1 page 1, paragraph 1	1
A	FR 2 285 437 A (BAYER AG) 16 April 1976 (1976-04-16) claims 1,7 page 1, line 1 - line 7 page 7, line 12 - line 26	1
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2000

Date of mailing of the international search report

04/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/FR 00/01530**C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 641 829 A (DOW CORNING SA) 8 March 1995 (1995-03-08) claims 1-7 —	1
A	DE 33 23 911 A (BAYER AG) 3 January 1985 (1985-01-03) claim 1 —	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II. Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01530

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 10279804	A	20-10-1998	NONE		
DE 2543966	A	07-04-1977	NONE		
FR 2285437	A	16-04-1976	DE 2445220 A	08-04-1976	
			AT 354089 B	27-12-1979	
			AT 720075 A	15-05-1979	
			BE 833615 A	19-03-1976	
			DK 422575 A	22-03-1976	
			ES 441112 A	01-07-1977	
			FI 752609 A	22-03-1976	
			GB 1532971 A	22-11-1978	
			IT 1047073 B	10-09-1980	
			JP 51057755 A	20-05-1976	
			JP 57050823 B	29-10-1982	
			NL 7511101 A	23-03-1976	
			NO 753050 A	23-03-1976	
			SE 7510458 A	22-03-1976	
EP 0641829	A	08-03-1995	AU 675560 B	06-02-1997	
			AU 7163694 A	16-03-1995	
			CA 2131419 A	05-03-1995	
			JP 7233327 A	05-09-1995	
DE 3323911	A	03-01-1985	AT 32909 T	15-03-1988	
			DE 3469751 D	14-04-1988	
			EP 0134931 A	27-03-1985	
			JP 60020960 A	02-02-1985	
			US 4588770 A	13-05-1986	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/Fr 00/01530

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L83/04 C08L83/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) & JP 10 279804 A (JSR CORP), 20 octobre 1998 (1998-10-20) abrégé —	1
A	DE 25 43 966 A (BAYER AG) 7 avril 1977 (1977-04-07) revendication 1 page 1, alinéa 1 —	1
A	FR 2 285 437 A (BAYER AG) 16 avril 1976 (1976-04-16) revendications 1,7 page 1, ligne 1 - ligne 7 page 7, ligne 12 - ligne 26 —	1
-/-		



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentdaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demand International No
PCT/Fr 00/01530

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 641 829 A (DOW CORNING SA) 8 mars 1995 (1995-03-08) revendications 1-7 _____	1
A	DE 33 23 911 A (BAYER AG) 3 janvier 1985 (1985-01-03) revendication 1 _____	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux nbre de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/Fr 00/01530

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 10279804 A	20-10-1998	AUCUN	
DE 2543966 A	07-04-1977	AUCUN	
FR 2285437 A	16-04-1976	DE 2445220 A AT 354089 B AT 720075 A BE 833615 A DK 422575 A ES 441112 A FI 752609 A GB 1532971 A IT 1047073 B JP 51057755 A JP 57050823 B NL 7511101 A NO 753050 A SE 7510458 A	08-04-1976 27-12-1979 15-05-1979 19-03-1976 22-03-1976 01-07-1977 22-03-1976 22-11-1978 10-09-1980 20-05-1976 29-10-1982 23-03-1976 23-03-1976 22-03-1976
EP 0641829 A	08-03-1995	AU 675560 B AU 7163694 A CA 2131419 A JP 7233327 A	06-02-1997 16-03-1995 05-03-1995 05-09-1995
DE 3323911 A	03-01-1985	AT 32909 T DE 3469751 D EP 0134931 A JP 60020960 A US 4588770 A	15-03-1988 14-04-1988 27-03-1985 02-02-1985 13-05-1986